

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

15.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 2 5 日
Date of Application:

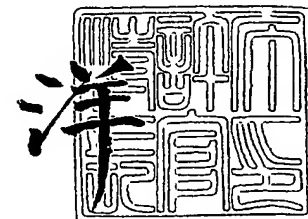
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 9 4 0 8 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 9 4 0 8 3]

出 願 人 トヨタ自動車株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 1034567
【提出日】 平成15年11月25日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C30B 29/36
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 中村 昌照
【特許出願人】
 【識別番号】 000003207
 【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青木 篤
 【電話番号】 03-5470-1900
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077517
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石田 敬
【選任した代理人】
 【識別番号】 100087413
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 古賀 哲次
【選任した代理人】
 【識別番号】 100082898
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西山 雅也
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008268
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0306635

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

柱状ワークにその長手方向の温度勾配を付与する温度勾配炉を用いて溶液からの析出により炭化珪素単結晶を製造する方法であって、

上記温度勾配炉として、上記柱状ワークの外周を取り囲む断熱壁と、加熱用サセプタを介して該柱状ワークの下端を加熱する加熱部と、冷却用サセプタを介して該柱状ワークの上端を冷却する冷却部とを備えた温度勾配炉を用い、

上記炉内に下から順に、炭化珪素から成る原料棒と、溶媒と、種結晶と、該種結晶を下端に支持した支持棒とを積層して上記柱状ワークを構成して、該原料棒の下端を該柱状ワークの下端として上記加熱部により加熱させると共に該支持棒の上端を該柱状ワークの上端として上記冷却部により冷却させることにより、上記溶媒の下端面に対して上端面が低温になるように上記柱状ワーク内に温度勾配を形成し、

上記種結晶を起点として下方へ連続的に炭化珪素単結晶を成長させる方法において、

上記柱状ワークの外周を密着して取り巻く内筒サセプタを用いることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 2】

上記内筒サセプタは下端が上記原料棒の上端に載置され、上記支持棒は上部外周にネジ係合した環状部材により該内筒サセプタの上端で懸下されて上下位置調整可能に保持されていることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

上記原料棒として、上面に円筒状または球面状の座繰り部を備えた原料棒を用いることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

上記溶媒が、下記の成分：

Si と、

Y、Sc、ランタノイド、周期律表 1 族元素、および周期律表 2 族元素から成る群から選択した少なくとも 1 種の共存元素と、
から成ることを特徴とする請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 5】

柱状ワークにその長手方向の温度勾配を付与する温度勾配炉を用いて溶液からの析出により炭化珪素単結晶を製造する方法であって、

上記温度勾配炉として、上記柱状ワークの外周を取り囲む断熱壁と、加熱用サセプタを介して該柱状ワークの下端を加熱する加熱部と、冷却用サセプタを介して該柱状ワークの上端を冷却する冷却部とを備えた温度勾配炉を用い、

上記炉内に下から順に、炭化珪素から成る原料棒と、溶媒と、種結晶と、該種結晶を下端に支持した支持棒とを積層して上記柱状ワークを構成して、該原料棒の下端を該柱状ワークの下端として上記加熱部により加熱させると共に該支持棒の上端を該柱状ワークの上端として上記冷却部により冷却させることにより、上記溶媒の下端面に対して上端面が低温になるように上記柱状ワーク内に温度勾配を形成し、

上記種結晶を起点として下方へ連続的に炭化珪素単結晶を成長させる方法において、

上記原料棒として、上面に上記種結晶の外径に等しい内径の座繰りを設けた原料棒を用い、かつ、所望厚さの単結晶が成長した時点で上記支持棒を引上げることにより該単結晶を上記溶媒から離脱させることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項 6】

上記断熱壁と上記柱状ワークとの間に介在する断熱筒で該柱状ワークを取り囲み、上記支持棒の下端部分は外径が該柱状ワークの他の部分より大きい形状とし、該支持棒の下端部分の外周面を該断熱筒の内周面に接触させることを特徴とする請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

上記支持棒の上端保持部は該支持棒の自由上昇を許容するための緩衝機構を備えている

ことを特徴とする請求項 5 または 6 記載の方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭化珪素単結晶の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化珪素単結晶の製造方法に関し、特に溶液法による炭化珪素単結晶の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭化珪素 (SiC) は Si を超える有利な半導体材料として期待されている。すなわち、SiC を半導体材料に適用すると、Si に比べて耐圧が高く耐熱性も優れているため、使用電圧の増大、損失の低減、半導体チップの小型化等が可能になるという利点がある。

【0003】

ただし、半導体素子に適用するには、モザイシティーや転位などの欠陥を極力低減した高品質の SiC 単結晶が必要である。また、材料歩留りと生産効率の観点から、大型の単結晶を短時間で製造できることが重要である。

【0004】

SiC のように調和融解しない (液相の状態のない) 化合物単結晶を得るには、昇華法や溶液法が用いられる。

【0005】

昇華法は、高温部で昇華させた析出物質を低温部に配した種結晶上に気相から析出させる方法であり、アチソン法、レリー法、改良レリー法が代表的である。しかし、希薄相からの析出であるため、析出速度が小さい点で不利な上、成長機構が螺旋転位周辺部のステップから渦巻き状に成長するフランク機構となるため不可避免的にマイクロパイプが生じ易いという問題がある。

【0006】

一方、溶液法は、高温部で析出物質を溶媒に十分溶解させ、低温部に配した種結晶上で過飽和状態を現出して析出させる方法であり、TSSG (top-seeded solution growth) 法が代表的である。溶解法の一例として、特許文献 1 (特開 2000-264790 号公報) には、少なくとも 1 種の遷移金属元素と Si と C とを含む原料を加熱により溶融して融液とし、融液を冷却することにより炭化珪素単結晶を析出成長させる方法が開示されている。溶液法によれば溶媒の溶質濃度を調整できるため、気相法の上記問題点を解消できるが、下記の理由で析出部位により温度勾配が変動するため均一な成長状態を得ることが極めて困難である。

【0007】

(1) まだ成長速度が小さい (0.1 mm/h 程度)。析出部近傍の温度勾配を急峻にするなどの対策により成長速度を大きくできるが、析出状態が不安定になり、高品質の単結晶を成長させることができない。

【0008】

(2) ワーク (原料 (あるいは坩堝)、溶媒、種結晶、支持棒等を含めた被加熱物) の形状の変更や原料の仕込み量によって温度勾配が変わる。すなわち、温度勾配は装置側での制御というよりも、むしろワークや熱源の位置・形状が大きな制御要因となるため、所望の温度勾配を得るには設計段階での計算と、実物の測温とを繰り返す必要がある。当然、加熱物の形状が変更されればそれに応じて温度勾配も変化し、加熱源との相対的な位置調整を試行錯誤する必要がある。

【0009】

(3) 結晶成長軸に垂直な面内の温度分布の均一化が困難である。原因は、加熱がいずれもワーク外面からの入熱によること、熱を媒介する物質が気相もしくは液相という流体であり対流により温度分布が影響されることである。

【0010】

その結果、従来の溶液法による炭化珪素単結晶の製造方法では、バルク単結晶の大径化

による歩留り向上に限界があった。

【0011】

一方、炭化珪素単結晶はバルク状態で利用するだけではなく、種結晶の表面に形成した薄膜（いわゆるエピタキシャル膜）としても半導体デバイスへの利用価値が高い。

従来一般に、このような炭化珪素薄膜の形成は、Si源およびC源としてそれぞれシランおよびプロパンを用いたCVD法により気相成長させていた。しかし、気相からのエピタキシャル成長では基板として用いた種結晶に存在する欠陥、特にSiCの場合にはバーガースペクトルの大きい中空の螺旋転位を実体とするマイクロパイプがエピタキシャル成長膜にまで引き継がれるという欠点があった。

【0012】

そのため、従来の気相成長による炭化珪素単結晶薄膜では、欠陥低減による高品質化に限界があった。

【0013】

【特許文献1】特開2000-264790号公報（特許請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、高品質な炭化珪素単結晶を高速かつ安定して連続的に成長させることができ、バルク単結晶の大径化にも薄膜単結晶の高品質化にも対応できる、炭化珪素単結晶の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

上記の目的を達成するために、第1発明によれば、柱状ワークにその長手方向の温度勾配を付与する温度勾配炉を用いて溶液からの析出により炭化珪素単結晶を製造する方法であって、

上記温度勾配炉として、上記柱状ワークの外周を取り囲む断熱壁と、加熱用サセプタを介して該柱状ワークの下端を加熱する加熱部と、冷却用サセプタを介して該柱状ワークの上端を冷却する冷却部とを備えた温度勾配炉を用い、

上記炉内に下から順に、炭化珪素から成る原料棒と、溶媒と、種結晶と、該種結晶を下端に支持した支持棒とを積層して上記柱状ワークを構成して、該原料棒の下端を該柱状ワークの下端として上記加熱部により加熱させると共に該支持棒の上端を該柱状ワークの上端として上記冷却部により冷却させることにより、上記溶媒の下端面に対して上端面が低温になるように上記柱状ワーク内に温度勾配を形成し、

上記種結晶を起点として下方へ連続的に炭化珪素単結晶を成長させる方法において、

上記柱状ワークの外周を密着して取り巻く内筒サセプタを用いることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法が提供される。

【0016】

更に、第2発明によれば、柱状ワークにその長手方向の温度勾配を付与する温度勾配炉を用いて溶液からの析出により炭化珪素単結晶を製造する方法であって、

上記温度勾配炉として、上記柱状ワークの外周を取り囲む断熱壁と、加熱用サセプタを介して該柱状ワークの下端を加熱する加熱部と、冷却用サセプタを介して該柱状ワークの上端を冷却する冷却部とを備えた温度勾配炉を用い、

上記炉内に下から順に、炭化珪素から成る原料棒と、溶媒と、種結晶と、該種結晶を下端に支持した支持棒とを積層して上記柱状ワークを構成して、該原料棒の下端を該柱状ワークの下端として上記加熱部により加熱させると共に該支持棒の上端を該柱状ワークの上端として上記冷却部により冷却させることにより、上記溶媒の下端面に対して上端面が低温になるように上記柱状ワーク内に温度勾配を形成し、

上記種結晶を起点として下方へ連続的に炭化珪素単結晶を成長させる方法において、

上記原料棒として、上面に上記種結晶の外径に等しい内径の座繰りを設けた原料棒を用い、かつ、所望厚さの単結晶が成長した時点で上記支持棒を引上げることにより該単結晶

を上記溶媒から離脱させることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0017】

第1発明によれば、柱状ワークの外周を密着して取り巻く内筒サセプタを用いることにより、(1)柱状ワーク長手軸(=結晶成長軸)に沿った一軸熱流が実現されるので高速で安定な結晶析出が可能になり、(2)一定のワーク形状寸法を用いることができるので最小限の試行で直ちに実作業を開始することが可能になり、(3)原料/溶媒/析出結晶/種結晶で構成される積層構造(以下「結晶アセンブリ」と呼ぶ)における積層軸(=結晶成長軸)に垂直な面内の温度分布(以下「面内温度分布」と略称)が均一化されるので、高速で安定して単結晶成長が可能になる。第1発明の方法は、特に炭化珪素単結晶のバルク大径材の製造に適用すると有利である。

【0018】

また、第2発明によれば、上面に種結晶の外径に等しい内径の座繰りを設けた原料棒を用いたことにより、結晶アセンブリの面内温度分布は均一な状態となる。ただし、溶媒の線膨張係数が炭化珪素より大きいので、成長した単結晶が冷却後の熱応力により破壊する。これを防止するために、第2発明では、所望厚さの単結晶が成長した時点で上記支持棒を引上げることにより該単結晶を上記溶媒から離脱させる。

【0019】

第2発明の方法は、特に炭化珪素単結晶薄膜の製造に適用すると有利であり、溶液法を用いたことにより基板のマイクロパイプを容易に閉塞できるので、気相法では不可避であった欠陥を容易に低減して高品質の単結晶を得ることができる。また、装置構成も簡便かつ安全性が高いので、実用性が極めて高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

〔実施形態1〕

図1、2に、第1発明の炭化珪素単結晶の製造方法に用いる温度勾配炉の望ましい実施形態の一例を示す。図2には、図1の温度勾配炉の内部を拡大して示す。

【0021】

図示した温度勾配炉100は、図の上下方向に中心軸を持つほぼ円筒形の胴体を備えている。図1、2ともに円筒形胴体の中心軸を含む平面における縦断面図である。円筒形胴体102は断熱材料で作られており、その内部に上部伝熱蓋19と断熱円筒21と下部伝熱蓋23とから成るケースCが配置されている。そしてケースCの内部に、原料棒10、溶媒12、種結晶14、支持棒16から成る円柱形ワークWが下端をケースCの底面にはめ込み固定された状態で收容される(図2(A))。これによりワークWの外周を介した熱流は実質的に遮断され、上端および下端を介してのみ熱流が流れ得る。

【0022】

これにより、柱状ワークWを收容したケースCの下端(加熱端)を最高温度 T_b とし、ケースCの上端(冷却端)を最低温度 T_t とする温度勾配すなわちケースCの下方から上方へ向けて単調に温度低下する温度勾配が、ケースCの長手方向に沿って形成される。ケースC内に收容されている柱状ワークW内にもこの温度勾配が形成される。

【0023】

ケースCの下端面は円形平面であり、下方にある誘導加熱コイル108によって加熱される。誘導加熱コイル108とケースCの下端面との間に介在する加熱用サセプタ110は、柱状ワークWの下端面WBに密着する円板状フランジ部110Aと、誘導加熱により加熱される円柱部110Bとから成る。誘導加熱コイル108は、サセプタ110の円柱部110Bを取り巻いて配置される。このような構造とすることにより、サセプタ110を単純な円板状とした構造に比べて、到達温度が高まり、かつ、面内温度分布の均一性も更に向上する。

【0024】

また、円柱部110Bはフランジ部110Aの直近部位以外を中空にした実質的に円筒

状にしてある。円柱部 110B が全体的に中実であると、誘導コイル 108 で直接加熱される円柱部 110B の外周部が高温になり、この外周部からの熱伝導のみで加熱される円柱部 110B の芯部が低温になる傾向があり、横断面内温度分布の均一性確保に望ましくない。本実施例のように、フランジ部 110A 直近部位以外を中空とすることにより、面内温度分布の均一性を更に高めることができる。

【0025】

このように誘導加熱コイル 108 とケース C 下端面との間には、介在する加熱用サセプタ 110 によって、抵抗加熱コイル 108 からワーク下端面 WB への熱流が均等化され、ワーク下端面 WB 全体が均等に加熱される。加熱用サセプタ 110 は、高い加熱効率を確保するために銅等の良伝熱性金属の円板で作製する。

【0026】

円柱状ワーク W の上端面も円形平面であり、これと対向配置した円形冷却平面を持つ水冷式冷却器 112 によって冷却される。冷却器 112 は銅等の良熱伝導性金属で作製された冷却ジャケットの形態であり、図示の例では上端に冷却水の流入口 CLI と流出口 CLO が開口しており、他の部位は水密構造である。冷却器 112 とケース C 上端面との間に介在する冷却用サセプタ 114 によって、ケース C 上端面から冷却器 112 への熱流が均等化され、ケース C 上端面全体が均等に冷却される。冷却用サセプタ 114 は、過度の急冷を防止し必要な緩冷却が可能となるように、適度な抜熱作用を確保する必要があるため、耐熱性と適度な断熱性を持つ黒鉛等で作製する。

【0027】

冷却器 112 は、図中の両頭矢印 X で示したように上下に移動可能であり、これによりサセプタ 114 との間隔 Δt を必要に応じて適宜調節して、必要な抜熱量に設定できるようになっている（図示の例では $\Delta t = 0$ で、両者密着状態）。

【0028】

加熱されるケース C 下端面の温度 T_b は、加熱コイル 108 および加熱用サセプタ 110 の中心を貫通するパイプ T1 を通して、外部からパイロメータにより観測する（観測光路：矢印 PB）。この観測温度値に基づいて、誘導加熱コイル 108 の出力を調整することにより、加熱温度を制御する。

【0029】

冷却されるケース C 上端面の温度 T_t は、冷却器 112 および冷却用サセプタ 114 の中心を貫通するパイプ T2 を通して、外部からパイロメータにより観測する（観測光路：矢印 PT）。この観測値に基づいて、水冷式冷却器 112 へ供給する冷却水の温度および流量を調整することにより、抜熱量（冷却強度）を調整することができる。

【0030】

以上のようにケース C 下端での加熱と上端での冷却をそれぞれ加熱用サセプタ 110 と冷却用サセプタ 114 を用いて行なうことにより、柱状ワークの全長について、横断面（長手方向に対して垂直な面）を通過する熱流を一定にできると同時に横断面内の熱流分布を均一にできるので、柱状ワーク W の下方から上方へ単調に温度低下する温度勾配に極めて高い直線性を付与することができると同時に横断面内の温度分布を均一にできる。

【0031】

これにより、温度勾配炉 100 内には図 1 の左半分に示したように高さ方向に直線状の温度勾配が形成される。この温度勾配に沿って、溶媒 12 は下端面（＝原料棒 10 の上端面との接触面）が高温 T_1 に、上端面（＝種結晶 14 の下端面（または成長中の結晶表面）との接触面）が低温 T_2 に、それぞれ維持される。溶媒 12 の下端面（原料棒との接触面）の近傍では高温 T_1 における溶媒 12 への S_i 、C の溶解度に応じて原料棒 10 から S_i 、C が溶媒 12 中に溶け込み、溶媒 12 の上端面（種結晶 14（または結晶成長前端）との接触面）の近傍では低温 T_2 における溶媒 12 中の S_i 、C の過飽和度に応じて溶媒 12 中の S_i 、C が S_iC として種結晶 14（または成長中の結晶表面）上に析出して炭化珪素単結晶の成長が進行する。

【0032】

結晶成長の進行に伴い、原料棒 10 は原料物質の溶出により上面が下降し、同時に、結晶成長面（結晶下面）も下降するので、これら両者に挟まれた溶媒 12 は自動的に下降する。その際、溶媒中の温度勾配は常に図 1 のグラフに沿って一定に維持される。成長させる単結晶の高さが小さい場合には（例えば 10 mm ～ 20 mm 程度：原料棒 10 の高さ以内）、ケース C の下端の高温 T_b および上端の低温 T_t を初期設定値に維持したままでも、溶媒の原料溶出域での溶解度と結晶析出域での過飽和度とを結晶成長に適した範囲内に確保できる。成長させる結晶の高さが大きい場合には、結晶成長の進行と同期させて T_b 、 T_t を同時に降下させることにより、必要な温度勾配と原料溶出域および結晶析出域の各温度とを結晶成長に適した範囲内に維持することができる。

【0033】

従来の結晶成長法では、特に、長尺の単結晶を成長させるには溶媒近傍を周囲から加熱する環状の加熱源を移動させて溶媒位置を移動させていた。しかし、これは機械的な移動を要するため、不可避免的に付随する微小な機械振動によって結晶核の多発が誘起され多結晶化が発生し易いという問題があった。

【0034】

本発明によれば、単に高温 T_b と低温 T_t とを同期変化させるだけで長尺の結晶成長を実現でき、機械的な移動を必要としないので、従来のような問題は原理的に発生することがない。これにより、簡潔な装置構成と操作方法により高品質で長尺の単結晶を得ることができる。

【0035】

更に、本願第 1 発明の特徴として、柱状ワーク W の外周を内筒サセプタ 17 が密着して取り巻いている構成を採用した。これにより、柱状ワーク W、特に原料棒 10 / 溶媒 12 / 析出結晶（図示せず） / 種結晶 14 で構成される積層構造（結晶アセンブリ）における積層軸（結晶成長軸）に垂直な面内の温度分布（面内温度分布）が高度に均一化されるので、高速で安定して炭化珪素単結晶の成長が可能になる。

【0036】

図 3 を参照して、第 1 発明による作用効果を説明する。

内筒サセプタ 17 を用いない場合は面内温度分布の均一性が低いため、図 3 (A) の上半分に図示したように等温面 L が不規則に湾曲し、面間隔が不揃いになる。すなわち、温度勾配 P は図の上下方向に直線的にならず、不揃いの向きになる。結晶成長は温度勾配 P に沿って進行するので、図 3 (A) の下半分に示したように成長前面が不規則に波打った曲面状の結晶 15 A が成長し、局所的な成長停止も起きる。

【0037】

これに対して、第 1 発明により内筒サセプタ 17 を用いた場合は、面内温度分布が均一化されるため、図 3 (B) の上半分に図示したように等温面 L が平面になり、面間隔も均等に揃う。すなわち、温度勾配 P は図の上下方向に直線的に揃い、これに沿って結晶が成長するので、図 3 (B) の下半分に示したように成長前面が平面になり、連続的に平坦性の良好な結晶 15 B が成長する。

【0038】

本実施形態においては、内筒サセプタ 17 は、図示したように種結晶 10 の上面周縁上に載置され、その上端で支持棒 16 を懸下保持している。すなわち、支持棒 16 は上部外周にネジが切っており、このネジにナット状の環状部材 25 がネジ係合しており、環状部材 25 が内筒サセプタ 17 の上端に当接することにより支持棒 16 が所定の高さに懸下保持される。このような懸下保持方式を採用したのは以下の理由による。

【0039】

結晶成長の開始時点において、種結晶 14 は溶媒 12 の表面に接触している必要がある。しかし、仕込み時点では溶媒 12 はディスク状等の固体として装入されており、温度勾配炉 100 の運転開始により昇温過程で融解して溶液となる際に体積膨張するので、装入時よりも高さが増大する。したがって、仕込み時に種結晶 14 は固体状の溶媒上面よりやや上方に適度な空隙をもって配置しておく必要がある。また、溶媒高さの変化代は溶媒の

種類によって異なるため、種結晶 14 の高さは段階的でなく連続的な値を取ることが必要である。

【0040】

そのため、一法としては、種結晶 14 をケース C の上部の蓋 19 から連結した構造にすることも考えられるが、低温である上部との連結により結晶アセンブリの温度分布が乱される恐れが強い。

【0041】

これに対して本実施形態では、ネジ式の環状部材 25 で内筒サセプタ 17 の上端に懸下保持することにより、結晶アセンブリの温度分布を乱すことなく、種結晶 14 の高さを連続的に調整することができる。

【0042】

更に、本実施形態のもう一つの特徴として、溶媒 12 を載せる原料棒 10 上面に座繰り 11 を設けた。種結晶 14 と原料棒 10 との間に融帯として存在する溶媒 12 は、その表面張力のみで形状を安定に維持しなければならない。しかし、溶媒の種類によっては表面流動により原料棒 10 の側面に流出して融帯が維持できないため、単結晶成長ができなかったり中断したりする。原料棒 10 の上面に座繰り 11 を設け、その内部に溶媒 12 を保持することにより流出を防止でき、長時間にわたる融帯の安定維持が極めて容易になる。なお、座繰り 11 の形状は、図示したように円筒状（平底）に限らず、球面状でもよいし、結晶の安定成長に寄与する形状であればこれら以外でもよい。

【0043】

〔実施形態 2〕

本発明に用いる溶媒の望ましい実施形態を説明する。

【0044】

本発明の炭化珪素単結晶の製造方法は、溶媒を介した溶解・析出反応を利用した溶液法であり、この溶媒としては SiC の構成元素の一つである Si が従来から用いられている。しかし、Si を溶媒としてこれまでに達成されている結晶成長速度は 0.02～0.03 mm/sec と極めて遅く、工業的な実用性は乏しかった。

【0045】

これに対して本発明の溶媒は、Si と、Y、Sc、ランタノイド、周期律表 1 族元素、および周期律表 2 族元素から成る群から選択した少なくとも 1 種の共存元素とから成ることにより、実施例で具体的に説明するように結晶成長速度を飛躍的に向上できる。

【0046】

更に、下記の利点もある。すなわち、前出の特許文献 1（特開 2000-264790 号公報）に開示された溶媒は、溶媒自体の構成成分として最初から C を含有しているため、溶媒が昇温過程で固体から熔融状態になった時点で直ちに SiC の析出が開始する結果、析出表面が粗くなり多結晶化し易くなる。

【0047】

これに対して本発明の溶媒は、溶媒自体の構成成分として C を含有しないので、溶媒が昇温過程で固体から熔融状態になった時点ではまだ溶媒中には C が存在せず、原料棒から溶媒中に溶出した後に、溶媒中を拡散移動し、種結晶に到達して析出が開始する、という穏やかな過程で進行する。したがって、上記従来の溶媒のような析出表面の粗粒化や多結晶化が生ずることがない。

【0048】

加えて、昇温過程で溶媒内の C が種結晶近傍で飽和濃度に達するまでの期間には、種結晶の表面も若干溶媒中に溶解する。これにより何ら前処理を施さなくても種結晶表面の加工変質層が除去されるので、その上に析出する結晶の結晶性が向上する。ただし、例えば TSSG 法のような溶媒量が極めて多い成長手法の場合には、種結晶の溶解量が多くなり、また対流の影響を完全に除去することが困難なため、種結晶表面の平坦度が却って低下したり、あるいは種結晶が溶解晶出したりする恐れがあり、上記の効果は望めない。すなわち、本発明の成長方式であってこそ上記の効果は得られるものである。

【0049】

本発明の溶媒に用いる共存元素はいずれも、前述の成長速度向上効果のみでなく、上記作用による析出結晶の表面平坦性も向上する効果をも有する。

【0050】

〔実施形態3〕

図7に、第2発明の炭化珪素単結晶の製造方法に用いる温度勾配炉内配置用ケースの望ましい実施形態の一例を示す。温度勾配炉本体は実施形態1において図1に示した構造であり、炉内に配置するケースを単結晶薄膜の製造に適した構造に変更した。

【0051】

炉内配置用のケースCAは、上部伝熱体29と断熱円筒31と下部伝熱蓋33とで構成されている。上部伝熱体29は、上部伝熱蓋29Xから下方に延びた懸下部材29Yの下端のネジ部に袋ナット29Zがネジ係合した構造である。

【0052】

原料棒10、溶媒12、種結晶14、支持棒36から成る柱状ワークWAが、下端をケースCAの底面に嵌め込み固定された状態で収容される。原料棒10の上面に実施形態1と同様に座繰り11が設けてあり、溶媒12はこの座繰り11内に保持されている。支持棒36は、小径のロッド部36Yの上部にナット36Xがネジ係合し、ロッド36の下端に大径の摺動ディスク36Zが固定されて構成されている。支持棒36のロッド36Yは中央部分が上部伝熱体29下端の袋ナット29Zの中心穴に上下動可能に嵌め込まれており、支持棒36のナット36Xの下面が上部伝熱体29の袋ナット29Zの上面に当接して、支持棒36全体を上部伝熱体29が懸下保持している。仕込み時に、ナット36Xを回転させることにより支持棒36全体の高さを微調整して、種結晶14を最適の初期高さにセットできる。

【0053】

本実施形態の特徴の1つは、支持棒36下端の摺動ディスク36Zの下面中央にある種結晶保持部36ZPと、種結晶14と、座繰り11とを同径としたことである。これにより、実施形態1のように内筒サセプタ17を用いなくても、結晶アセンブリ（原料10／溶媒12／析出結晶（図示せず）／種結晶の積層構造）の等温面の平坦性が良好な状態になる。

【0054】

また、本実施形態のもう1つの特徴は、下端の摺動ディスク36Zを大径として外周面をケースCAの断熱円筒31の内壁面に接触させて摺動可能にしている点である。これにより断熱円筒31からの入熱が増加し、結晶アセンブリのうち特に種結晶14の外周部と中央部の温度の均一性が向上し、均一な薄膜単結晶の得られる製膜面積が増加して歩留りが高まる。

【0055】

更にもう1つの特徴は、支持棒36の径は下端の大径摺動ディスク36Z以外の部分は細径のロッド36Yとした点である。これにより上方への熱流が少なくなる結果、温度勾配が緩やかになり、結晶アセンブリ内の等温面の平坦性が向上し、均質性の高い薄膜単結晶を安定して製膜できる。

【0056】

第2発明では、特に薄膜単結晶を製造する上で重要な特徴として、所望厚さの単結晶が成長した時点で支持棒36を引上げることにより単結晶を溶媒12から離脱させる。溶媒12の熱膨張係数が炭化珪素単結晶よりも大きいため、製膜完了後に薄膜単結晶が溶媒12に接合された状態で冷却すると熱応力により薄膜単結晶が破壊してしまう。本実施形態のケース36はそのための引上げ機構を備えている。

【0057】

図8(A)に、引上げ機構を作動させた状態を示す。薄膜単結晶が所望厚さになった時点で、上部伝熱体29全体を引上げることにより、支持棒36下端の摺動ディスク36Zの下面に装着された種結晶14（表面に薄膜単結晶が成長している）を溶媒12の表面か

ら離脱させる。

【0058】

これに対して図8(B)は、仕込み後、昇温により固体ディスク状の溶媒が融解して溶液となる際の体積膨張に対処するための緩衝機構が作動した状態を示している。固体ディスクとして仕込んだ種結晶14が昇温により融解して熱膨張すると、ナット36Xは支持棒36の下方への動きは規制するが上方への動きは規制しないので、種結晶14を懸下支持している支持棒36全体が押し上げられて上昇する。これにより、溶媒12の体積膨張が吸収されるので、成長する単結晶に対して有害な応力の発生を容易に回避できる。

【実施例】

【0059】

<実施例1>

図4に、第1発明による温度勾配炉100を用いた炭化珪素単結晶成長における温度分布の計算解析結果を、柱状ワークW(=原料棒10/溶媒12/種結晶14/支持棒16)の中心軸を含む縦断面内の等温線で示す。計算条件は下記のとおりである。

【0060】

〔計算条件〕

・使用プログラム

- ・Memtat(モデル作成):MSC社
- ・MARC(温度分布計算):MSC社
- ・#112/#114境界条件:熱伝達係数 $250\text{ cal/cm}^2\cdot\text{h}\cdot\text{k}$
- ・放射(輻射)形態係数は上記プログラムの自動計算機能を利用
- ・モデルは図4の軸対象モデルとした。

【0061】

図4(A)は比較のため内筒サセプタ17を用いない場合であり、柱状ワークWの周縁部から中心軸にかけて温度低下しており、全体として下に凸の球面状の温度分布になっている。これに対して、第1発明による内筒サセプタ17を用いた(B)の場合は、柱状ワークWの周縁部から中心軸までの全体で平坦な温度分布が得られている。

【0062】

図4の(AX)、(BX)に、上記(A)(B)の各状態で実験して得られた原料棒10の断面形状のスケッチを示す。実験条件は下記のとおりである。

【0063】

〔実験条件〕

- 原料棒10:SiC焼結体(焼結助剤B添加、密度は理論密度の99.5%)
- 溶媒:YSi
- 温度:試料ケース下端(Tb)1850℃(×2時間保持)
- 温度勾配:8~10K/mm

【0064】

比較例として下に凸な球面状温度分布になっている条件(A)で行なった場合、(AX)に図示したように原料棒10の上面は、初期状態は座繰り11による平坦面であったのに対して、低温の中央部に比べて高温の周縁部で溶出が突出して進行したため、周縁部が深い谷間状に窪み中央部が台地状に残留して大きく波打ったプロファイルFAに変化している。このように原料棒10の上面からの原料溶出量が位置により大きく変動した状態で結晶成長が進行すると、溶媒12中を高さ方向に拡散移動して析出する結晶の成長量も影響を受けて大きく変動するため、平坦性の良好な高品質の単結晶を得ることができない。

【0065】

これに対して、第1発明により平坦な温度分布になっている条件(B)で行なった場合は、原料棒10上面の全体にわたって均一な温度が維持されているため溶出量も均等であり、初期の座繰り11による平坦面をそのまま反映(平行移動)した平坦なプロファイルFBが維持されている。このように原料棒10の上面からの原料溶出量が位置によって変動せず全体にわたって均一な状態で結晶成長が進行すれば、溶媒12中を高さ方向に拡散

移動して析出する結晶の成長量も対応して均一化されるため、平坦性の高い高品質の単結晶を得ることができる。

【0066】

次に、原料棒10上面の座繰り11による効果を調べるために実験を行なった。原料棒10は上記と同様のディスク状SiC焼結体(φ20mm)を用い、その上面にφ15mm×深さ0.54mmの座繰り11を設け、FeSi溶媒12を用いた場合の融帯維持時間を測定した。融帯と種結晶との接触状態を両者間の電氣的導通によってモニターし、導通断絶時点をもって両者間の離断時点と判定した。比較のため座繰りなしの場合についても同様に実験を行なった。実験結果を表1にまとめて示す。

【0067】

【表1】

表1

	比較例	本発明例
座繰り	なし	あり
融帯維持時間 (hr)	0.5	6.2

【0068】

溶媒12のFeSiは原料棒10のSiCに対する濡れ性が高いため、原料棒10の上面を座繰りなしの平坦なままとした比較例では、表面流動による溶媒流出が著しく、表1に示したように開始後0.5時間で融帯が種結晶から離れてしまい、結晶成長の維持が不可能になる。これに対して、第1発明の望ましい実施形態により座繰り11を設けた場合には、表1に示したように開始6.2時間まで融帯維持が可能であった。

【0069】

<実施例2>

本発明による種々の組成の溶媒を用いて炭化珪素単結晶の成長実験を行い、単結晶成長速度を測定した。

【0070】

図5に実験装置を示す。黒鉛製円筒ケース50(外径φ50mm×内径φ15×高さ100mm)内に、原料棒10、溶媒ペレット12、種結晶14をこの順に積層して配置した。

【0071】

原料棒10は、溶媒に溶解させるSiおよびCの供給源であり、CVDにより作製された多結晶SiCウェハ(φ5インチ×高さ0.6mm)をφ11mm×高さ0.6mmのディスク状に加工して用いた。このディスク2枚を重ねて用い、溶媒側に配置する1枚については溶媒と接触する面にφ9mm×高さ0.3mmの円筒形座繰りを設けた。

溶媒ペレット12は、φ7.5~8.5mm×高さ1.5~2.0mmのディスク状である。

種結晶14は、レリー結晶(15R)を用いた。

【0072】

本発明の成長方法においては、平坦性の良好な高品質の単結晶を成長させるために、原料棒10から種結晶14表面(あるいは成長中の結晶面)までの物質移動が溶媒12中の拡散により主として行なわれるように、溶媒12の対流の影響を排除する必要があるため

、溶媒 12 の高さを上記 ($0.6\text{ mm} \times 2 = 1.2\text{ mm}$) のように小さくして原料棒 10 と種結晶 14 とを極力接近させる配置とする。ケース 50 の下部からの入熱とし、上部を冷却することで、原料棒 10 から種結晶 12 へ向かう方向に沿って単調に温度低下する温度勾配が生ずるようにした。なお温度制御はケース 50 下部の測温値 (T_1) にて行い、試料温度は別途測定した温度勾配線からの推定値である。以下に加熱条件を示す。

【0073】

〔加熱条件〕

坩堝下部設定温度: 2000°C

試料下部温度 (T_{sb}): 1850°C 狙い (ただし、Y 系溶媒の一部については、融点が 1830°C であるため、下部中実部の高さを他の溶媒の場合の 25 mm から 15 mm に減らすことで、溶媒 12 がより高温に維持されるようにした。)

保持時間: 2 時間

昇温速度: $16.7^\circ\text{C}/\text{min}$

降温速度: $3.3^\circ\text{C}/\text{min}$ (1200°C まで。以後炉冷)

雰囲気: 大気流

【0074】

上記条件で昇温、保持、冷却した後に試料をケースから取り出し、酸処理により溶媒を溶解除去し、成長後の結晶を回収した。得られた結晶の厚さをマイクロメータで数点測定し、用いた種結晶の厚さとの差を成長厚さとした。

【0075】

図 6 に、本発明による種々の組成の溶媒 12 を用いて得られた結晶成長速度を示す。最上段は比較として従来の Si 単独溶媒を用いた場合を示しており、成長速度は $50\text{ }\mu\text{m}/\text{sec}$ 程度であり、これより高速であれば共存元素による高速化の効果ありといえる。また、下端の矢印は昇華法による従来の最高値レベルを示しており、 $200\text{ }\mu\text{m}/\text{sec}$ 程度であり、これと同等以上であれば実用上価値ありと言える。

【0076】

図示したように、Si 単独の比較例に対して、本発明による共存元素の Y、Sc、周期律表 1 族および 2 族の添加により結晶成長速度が飛躍的に向上することが分かる。特に、Y 添加により Si 単独時の 10 倍程度の向上が認められる。Sc およびランタノイドは、Y に比べれば効果は小さいとは言え、Si 単独時の 6~7 倍程度に向上する。そして、周期律表 1 族、2 族は最も効果は小さいが、それでも昇華法でこれまでに得られている最高レベルの成長速度が得られており、十分に実用価値がある。

【0077】

<実施例 3>

図 9 に、第 2 発明による温度勾配炉内配置用ケース CA 内の温度分布について、計算解析結果を示す。計算条件は下記のとおりである。

【0078】

〔計算条件〕

・使用プログラム

・Memtat (モデル作成): MSC 社

・MARCO (温度分布計算): MSC 社

・#112/#114 境界条件: 熱伝達係数 $250\text{ cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{K}$

・放射 (輻射) 形態係数は上記プログラムの自動計算機能を利用

・モデルは図 4 の軸対象モデルとした。

【0079】

図 9 (A) は、支持棒 36 下端のディスク部 36Z' は外径がケース CA の断熱円筒 31 の内径より小さいため内壁面に接触せず両者間に間隔が空いている構造である。これに対して図 9 (B) は、望ましい実施形態により、支持棒 36 の下端を摺動ディスク 36Z にして、その外周をケース CA の断熱円筒 31 の内壁面に接触させた構造である。

【0080】

両者を比較すると、摺動ディスク 36Z の外周がケース CA の断熱円筒 31 内壁に接触している図 9 (B) の構造とすることにより、特に種結晶 14 から溶媒 12 の領域で等温線が平坦化しており、面内温度分布の均一性が高まっていることが分かる。

【0081】

図 9 に示した 2 つの構造を用いて実際に炭化珪素の薄膜単結晶を製膜した。製膜条件は下記のとおりである。

〔製膜条件〕

溶媒: YSi

種結晶: $\phi 15\text{ mm} \times \text{厚さ } 0.3\text{ mm}$ (4H)

温度: 1750°C

保持時間: 15 min

【0082】

得られた薄膜単結晶の半径方向各部位の厚さを測定した結果を図 10 に示す。同図中、曲線 A (●プロット) はディスク外周／断熱円筒内壁を非接触とした図 9 (A) の構成で製膜した薄膜の厚さを示しており、薄膜中心から外周寄り 2.5 mm までのごく狭い領域内では約 $60\text{ }\mu\text{m}$ でほぼ一定であるが、それ以降は外周寄りほど増加しており、中心から 15 mm の外周部では約 $135\text{ }\mu\text{m}$ まで増加しており中心部の 2 倍以上に達している。

【0083】

これに対して、曲線 B (○プロット) はディスク外周／断熱円筒内壁を接触状態とした図 9 (B) の構成で製膜した薄膜の厚さを示しており、薄膜中心から外周寄り 10 mm までの広い領域で約 $70\text{ }\mu\text{m}$ で一定であり、それより外周寄りになって初めて増加傾向を示しているが、中心から 15 mm の外周部でも約 $90\text{ }\mu\text{m}$ と僅かな増加である。全体としては薄膜面積の 90% 以上の領域が 5% 以内の膜厚分布に収まっている。

【産業上の利用可能性】

【0084】

本発明によれば、高品質な炭化珪素単結晶を高速かつ安定して連続的に成長させることができ、バルク単結晶の大径化にも薄膜単結晶の高品質化にも対応できる、炭化珪素単結晶の製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0085】

【図 1】図 1 は、本願第 1 発明により炭化珪素単結晶を製造するための温度勾配炉の縦断面図である。

【図 2】図 2 は、図 1 の温度勾配炉内に配置されるケースを拡大して示す縦断面図である。

【図 3】図 3 は、結晶アセンブリ内の面内温度分布と得られる単結晶の平坦性との関係を模式的に示す縦断面図である。

【図 4】図 4 は、結晶アセンブリ内の面内温度分布と原料棒上面の溶解形状との関係を示す断面図である。

【図 5】図 5 は、種々の溶媒について単結晶成長速度を測定する実験に用いた装置の縦断面図である。

【図 6】図 6 は、本発明による種々の溶媒組成と結晶成長速度との関係を示すグラフである。

【図 7】図 7 は、第 2 発明の炭化珪素単結晶の製造方法に用いる温度勾配炉内配置用ケースの縦断面図である。

【図 8】図 8 は、図 7 のケースの特定の作動状態を示す縦断面図である。

【図 9】図 9 は、図 7 のケースにおける面内温度分布を示す縦断面図である。

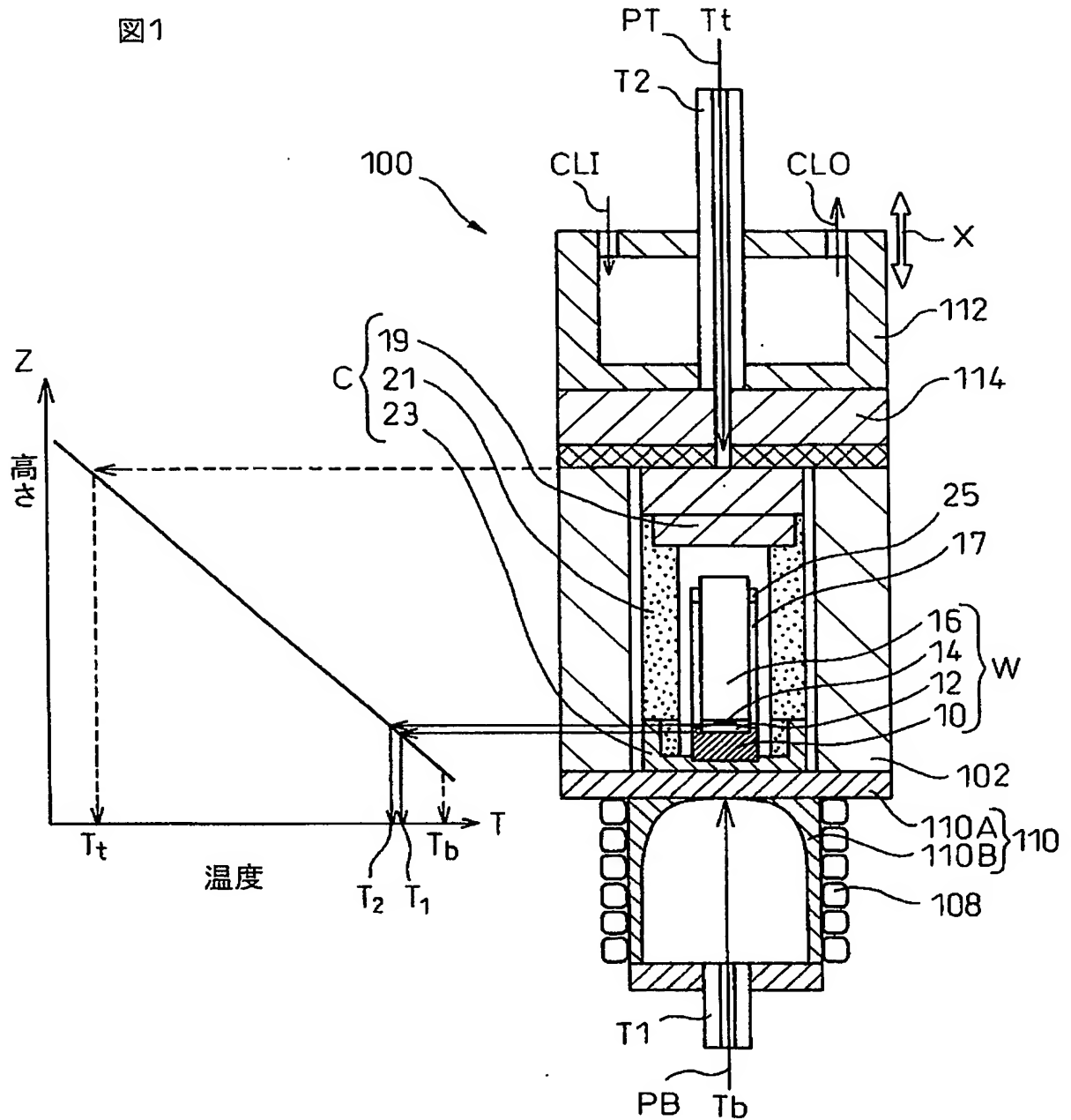
【図 10】図 10 は、図 7 のケースを用いて製膜した炭化珪素の薄膜単結晶の厚さ分布を示すグラフである。

【符号の説明】

【0086】

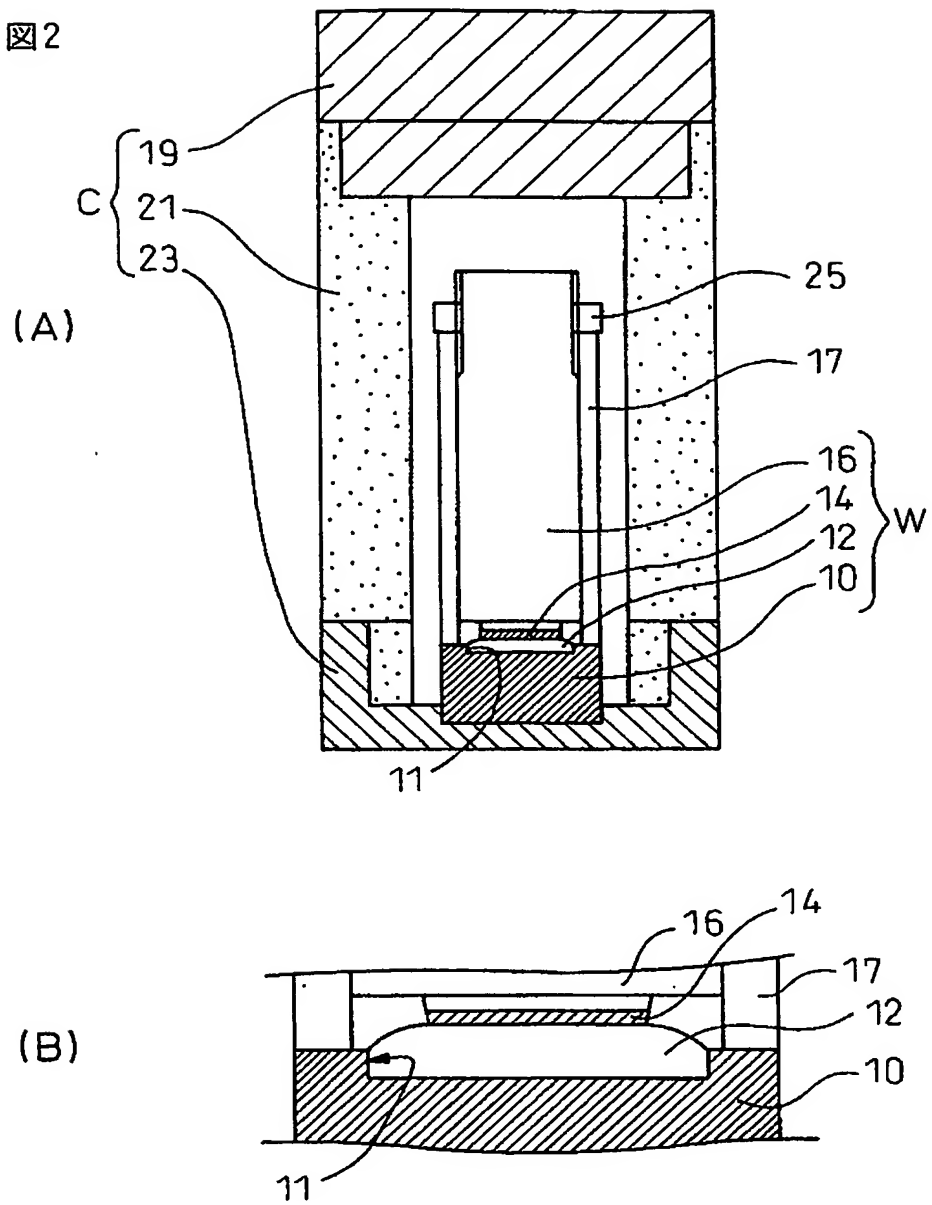
1 0 0 …温度勾配炉
 1 0 2 …円筒形胴体
 1 0 8 …誘導加熱コイル
 1 1 0 …加熱用サセプタ
 1 1 2 …水冷式冷却器
 1 1 4 …冷却用サセプタ
 1 0 …原料棒
 1 2 …溶媒
 1 4 …種結晶
 1 6 …支持棒
 1 7 …内筒サセプタ
 1 9 …上部伝熱蓋
 2 1 …断熱円筒
 2 3 …下部伝熱蓋
 2 9 …上部伝熱体
 3 1 …断熱円筒
 3 3 …下部伝熱蓋
 3 6 …支持棒
 C、CA：ケース
 W、WA：柱状ワーク

【書類名】 図面
【図 1】



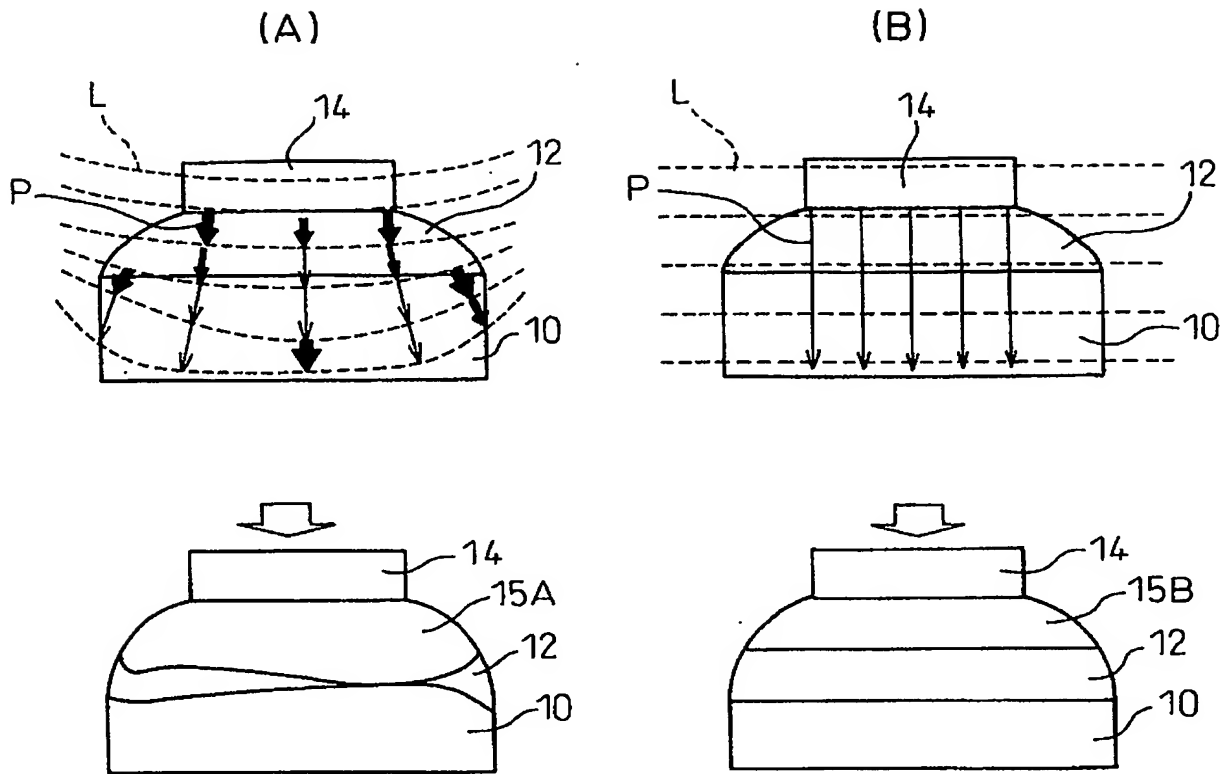
【図 2】

図 2



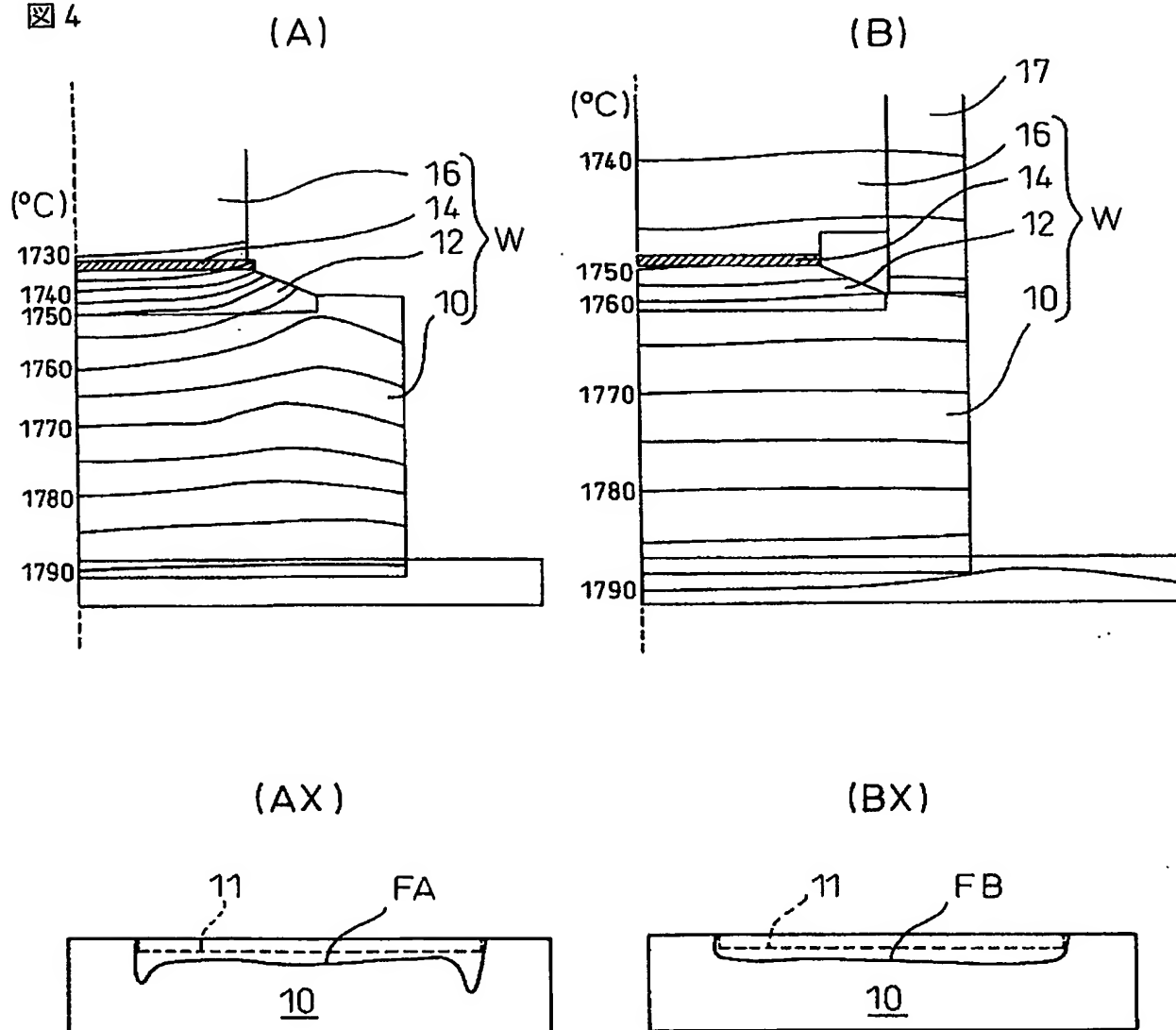
【図 3】

図 3



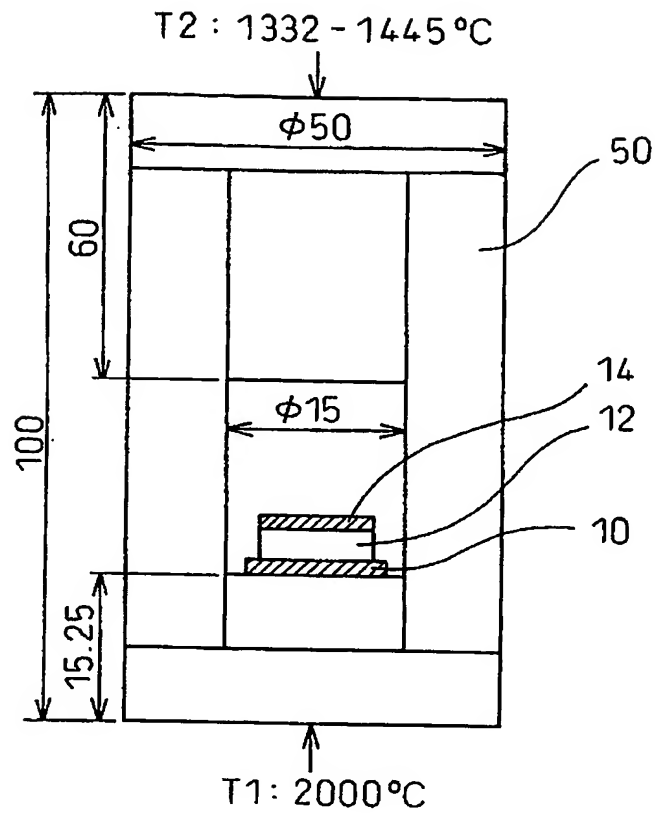
【図 4】

図 4



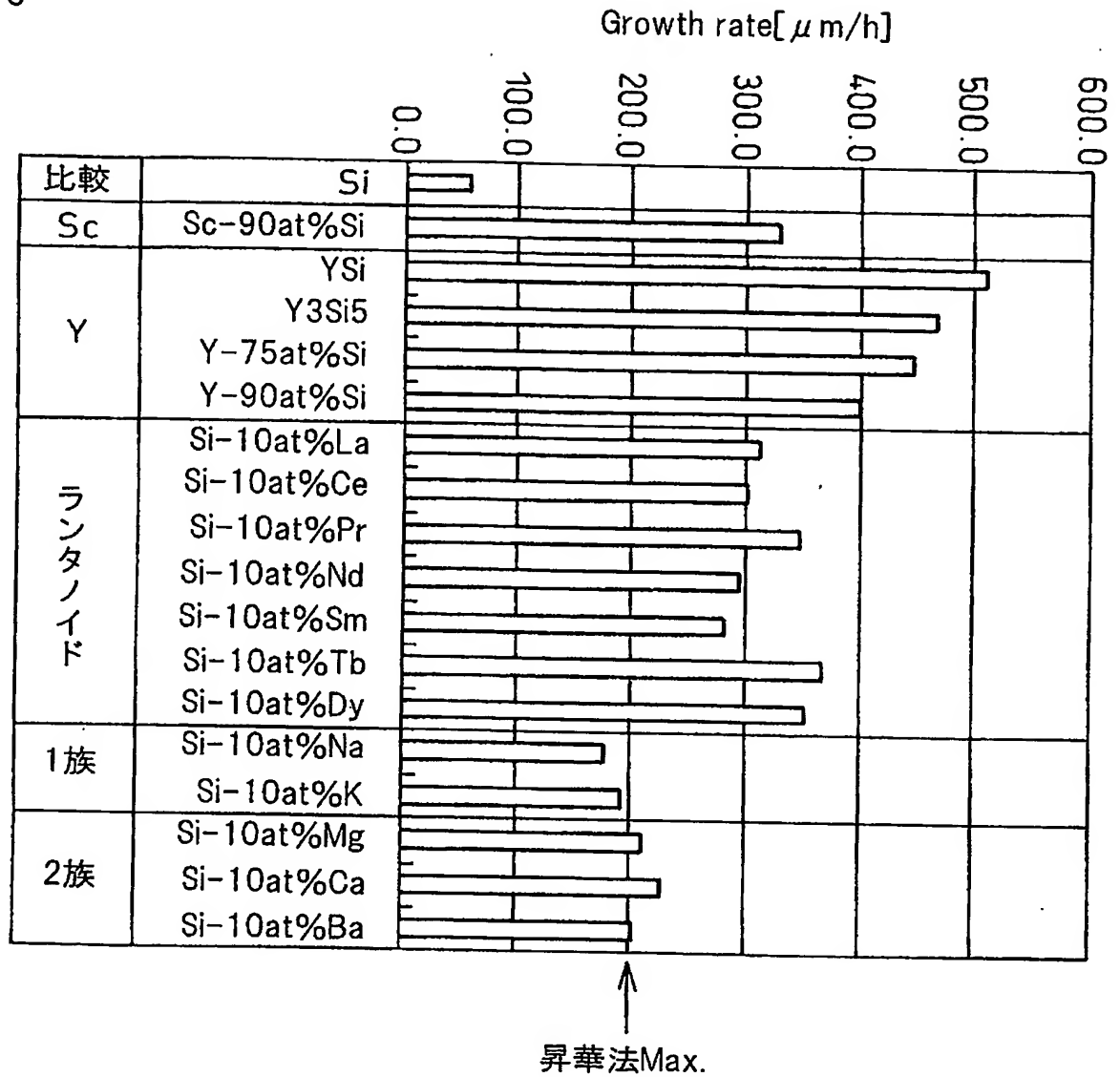
【図 5】

図5



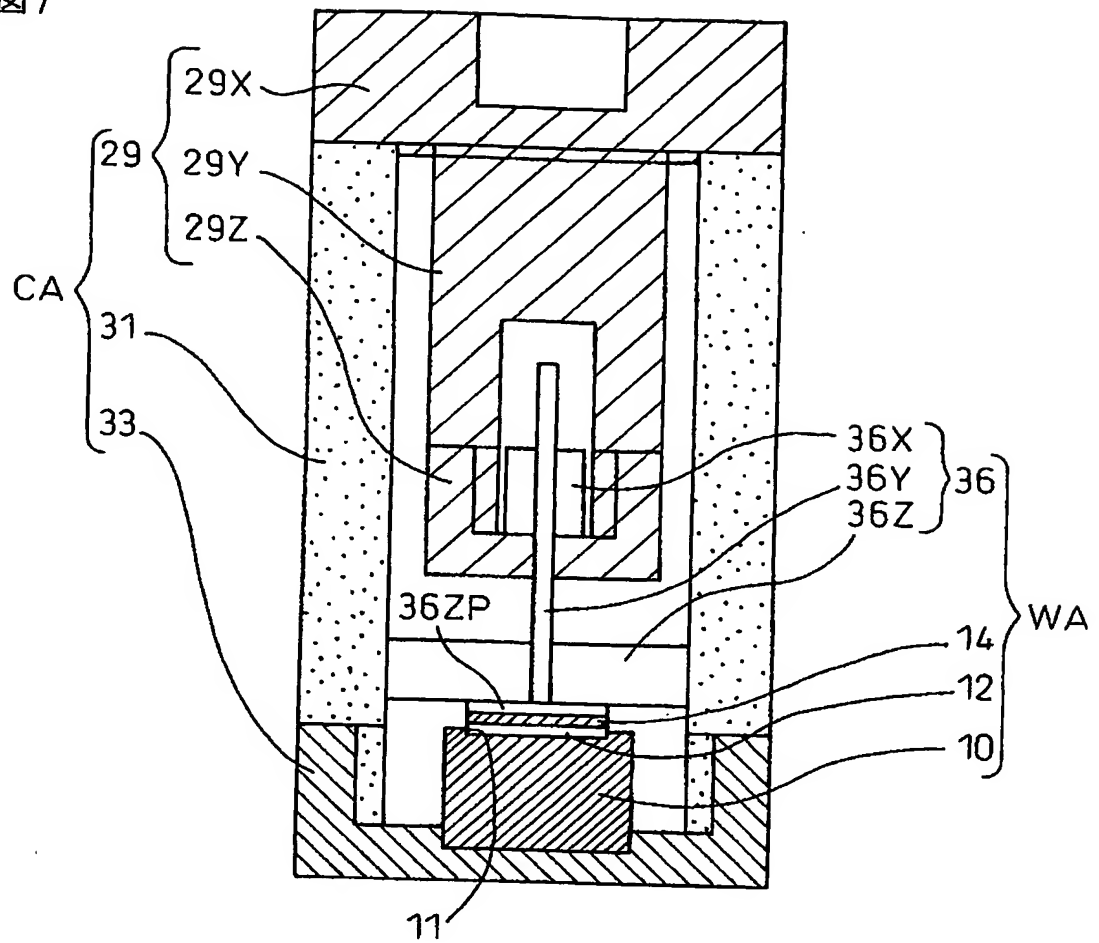
【図 6】

図 6



【図 7】

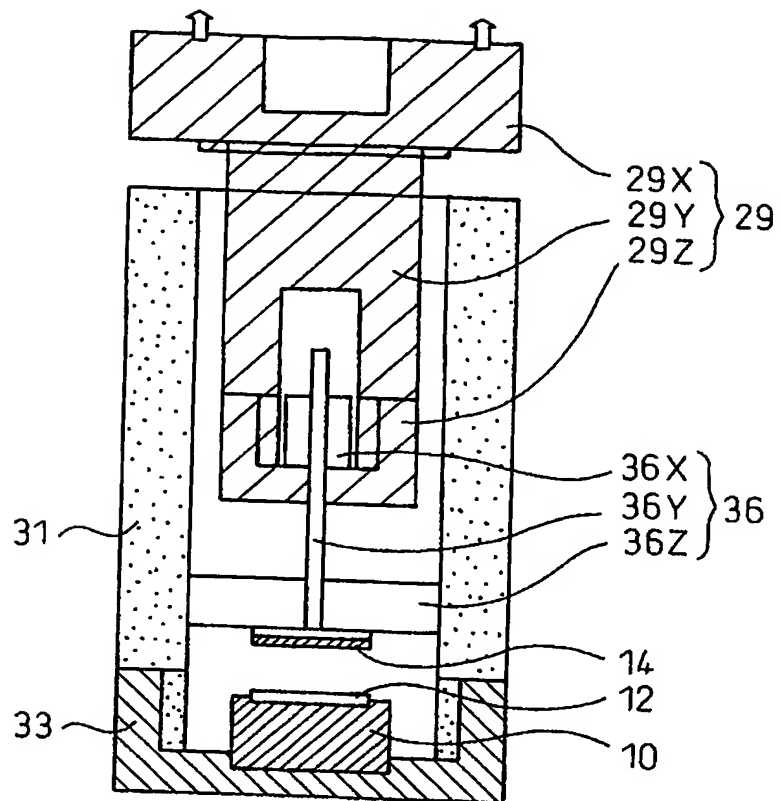
图7



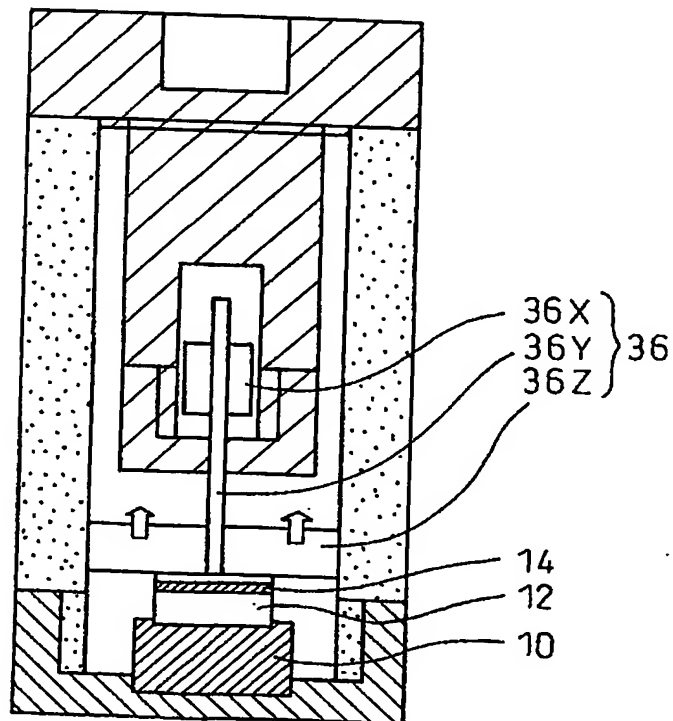
【図 8】

図8

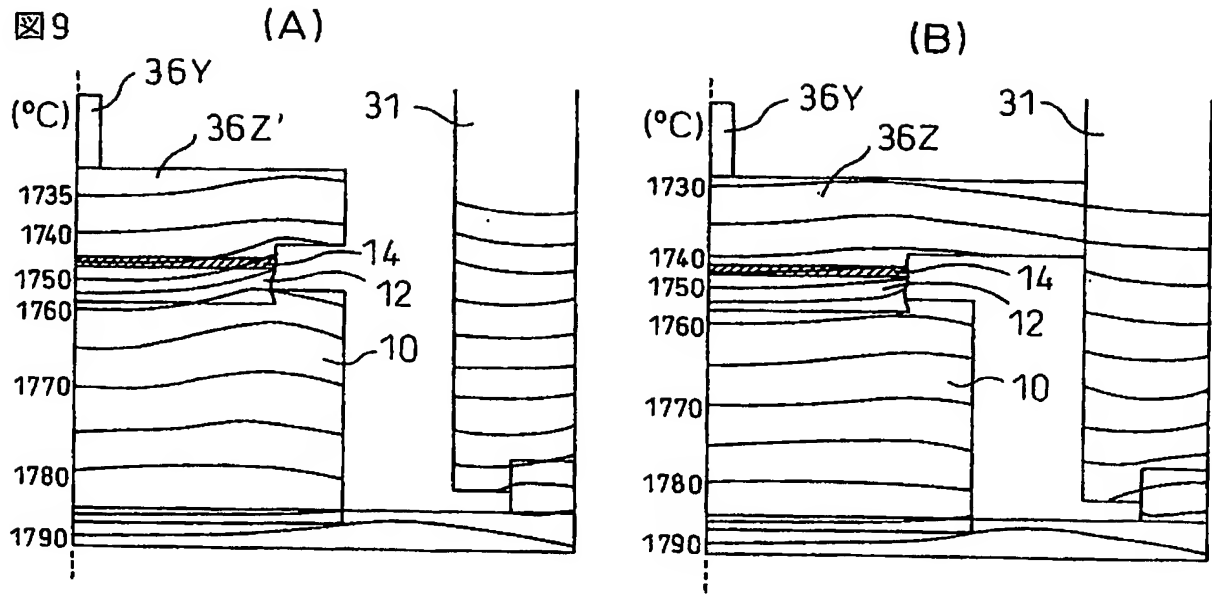
(A)



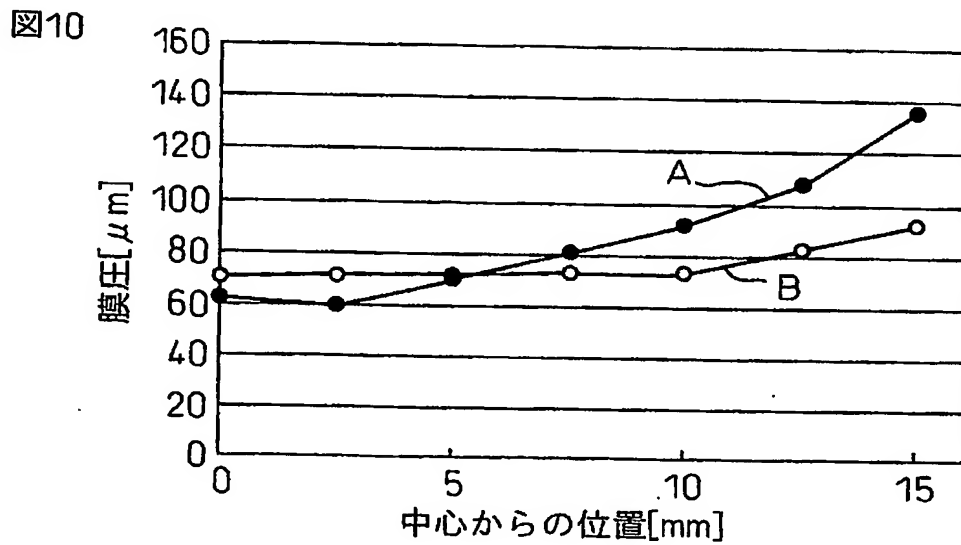
(B)



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高品質な炭化珪素単結晶を高速かつ安定して連続的に成長させることができ、バルク単結晶の大径化にも薄膜単結晶の高品質化にも対応できる、炭化珪素単結晶の製造方法を提供する。

【解決手段】 下から順に、炭化珪素原料棒と、溶媒と、種結晶と、該種結晶を下端に支持した支持棒とを積層して上記柱状ワークを構成して、該原料棒の下端を該柱状ワークの下端として加熱すると共に該支持棒の上端を該柱状ワークの上端として冷却することにより、上記溶媒の下端面に対して上端面が低温になるように上記柱状ワーク内に温度勾配を形成し、上記種結晶を起点として下方へ連続的に炭化珪素単結晶を成長させる方法において、上記柱状ワークの外周を密着して取り巻く内筒サセプタを用いることを特徴とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 3 9 4 0 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 2 0 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
氏 名	トヨタ自動車株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017652

International filing date: 19 November 2004 (19.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-394083
Filing date: 25 November 2003 (25.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse